

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 928**

51 Int. Cl.:

C25B 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2001 PCT/EP2001/06420**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2001 WO01098559**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2001 E 01943480 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 1297199**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de hidróxidos metálicos o carbonatos metálicos básicos**

30 Prioridad:

19.06.2000 DE 10030093

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.05.2017

73 Titular/es:

**H.C. STARCK GMBH (100.0%)
Im Schleeke 78-91
38642 Goslar, DE**

72 Inventor/es:

**OLBRICH, ARMIN;
GÖRGE, ASTRID;
SCHRUMPF, FRANK;
MEESE-MARKTSCHIEFFEL, JULIANE;
STOLLER, VIKTOR;
GILLE, GERHARD;
SCHMOLL, JOSEF;
KRUF, MICHAEL y
NAUMANN, DIRK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 612 928 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de hidróxidos metálicos o carbonatos metálicos básicos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de hidróxidos metálicos y/o carbonatos metálicos mediante disolución anódica de metales correspondientes y precipitación de los hidróxidos, o bien carbonatos básicos, en medio acuoso.

Habitualmente se obtienen hidróxidos metálicos, o bien carbonatos metálicos básicos, mediante precipitación a partir de correspondientes disoluciones acuosas de sales metálicas mediante reacción con hidróxidos alcalinos, o bien hidrogenocarbonatos alcalinos. En este caso se producen cantidades estequiométricas de sales neutras, que se deben elaborar o eliminar.

Por lo tanto, para evitar la producción de sales neutras, según el documento US-A 5 391 265 se propone poner a disposición hidróxido de níquel mediante generación de iones níquel mediante disolución anódica, e iones hidroxilo mediante sustitución de agua electrolítica, formándose hidrógeno en el cátodo, además de hidróxido de níquel precipitado. En este caso, la pila electrolítica se carga con una disolución de sal conductora (cloruro sódico y sulfato sódico), devolviéndose la disolución de sal conductora de nuevo a la pila electrolítica tras separación de hidróxido de níquel precipitado. Por consiguiente, el proceso se desarrolla esencialmente sin producción de sales neutras. En este proceso es desfavorable que el hidróxido de níquel se produzca en forma muy finamente dividida de un producto ciertamente filtrable, pero de tipo gel, con elevados contenidos en agua enlazada, que se debe acondicionar a continuación. Solo con mucha dificultad es posible una influencia sobre el tamaño de partícula obtenible.

Según el documento EP-A 684 324 se propuso hacer circular corrientes de anolito y catolito separadas en una pila electrolítica de dos cámaras separada por una membrana de intercambio iónico activa para aniones, disolviéndose anódicamente níquel en la cámara anódica, conteniendo el anolito amoníaco como agente complejante, generándose iones hidroxilo en la cámara catódica, y trasladándose a través de la membrana a la cámara anódica, en la que los anolitos hidrolizan los complejos amínicos de níquel mediante aumento de la temperatura, y el hidróxido de níquel precipita y se separa del anolito. El procedimiento permite controlar el tamaño de partícula de hidróxido de níquel en amplios intervalos a través del control del proceso de hidrólisis. Sin embargo, el procedimiento requiere costes elevados, y es propenso a averías debido a la duración aún insuficiente de membranas disponibles comercialmente.

Era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de hidróxidos metálicos, que no presentara los citados inconvenientes. El procedimiento según la invención permite además la obtención de carbonatos metálicos básicos esencialmente sin producción de sales neutras.

Ahora se descubrió que se consigue obtener hidróxidos metálicos o carbonatos metálicos básicos en un procedimiento de dos etapas, obteniéndose en una primera etapa una disolución de sal metálica bajo empleo de una disolución de sal alcalina mediante disolución anódica del metal, y una disolución alcalina de sal alcalina mediante desprendimiento de hidrógeno catódico, que se reúnen en una segunda etapa para la precipitación de hidróxido metálico. La disolución de sal metálica alcalina obtenida tras separación del producto de precipitación de hidróxido metálico se devuelve a la pila electrolítica. Esto se consigue mediante empleo de una pila electrolítica de tres cámaras, en la que las cámaras están separadas mediante membranas porosas, bajo introducción de una disolución de sal alcalina en la cámara intermedia entre cámara catódica y anódica. En el caso de introducción adicional de dióxido de carbono en la cámara catódica o en el reactor de precipitación de la segunda etapa se obtienen carbonatos básicos.

Por consiguiente, es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de hidróxidos metálicos o carbonatos metálicos básicos mediante disolución anódica de metales correspondientes y precipitación de los hidróxidos, o bien carbonatos básicos, en medio acuoso, que está caracterizado por que la disolución anódica del componente metálico se efectúa en la cámara anódica de una pila electrolítica de tres cámaras, a la cámara intermedia dispuesta entre cámara anódica y cámara catódica, y separada de las mismas mediante membranas porosas, se alimenta continuamente una disolución acuosa de sal auxiliar, de la cámara anódica se extrae continuamente una disolución de sal metálica, al menos no alcalina, de la cámara catódica se extrae continuamente una disolución de sal auxiliar alcalina, y la disolución de sal metálica al menos no alcalina y la disolución de sal auxiliar alcalina se reúnen fuera de la pila electrolítica para la precipitación de hidróxidos metálicos, o bien carbonatos metálicos básicos.

En caso dado, durante la precipitación a partir de las disoluciones reunidas se puede alimentar una disolución de hidróxido alcalino para el ajuste del valor de pH deseado y una disolución con un complejante, por ejemplo una disolución de NH_3 para la generación de productos de precipitación esféricos.

Los carbonatos metálicos básicos se obtienen de manera sencilla al introducirse dióxido de carbono en la cámara catódica, o bien en la disolución de precipitación reunida.

5 Son metales apropiados aquellos que forman sales solubles en medio básico, se pueden precipitar en medio neutro o alcalino como hidróxidos y/o carbonatos básicos, y no forman capas superficiales no conductoras (óxidos) conectados a la pila electrolítica como ánodos. Como metales son especialmente preferentes Fe, Co, Ni, Cu, In, Mn, Sn, Zn, Cd y/o Al. Preferentemente se emplean ánodos de níquel o cobalto.

Como sales auxiliares a introducir en la cámara intermedia de la pila electrolítica son apropiados cloruros, nitratos, sulfatos, acetatos y/o formiatos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos. Son preferentes cloruro sódico y sulfato sódico. La disolución de sal auxiliar presenta preferentemente una concentración de 1 a 3 mol/l.

10 La disolución de sal auxiliar introducida en la cámara intermedia atraviesa las membranas porosas a la cámara anódica y a la cámara catódica, efectuándose a través de la acción del campo eléctrico una separación de iones parcial de la disolución de sal auxiliar en una fracción con exceso de aniones, que circula al ánodo, y una fracción con exceso de cationes, que circula al cátodo. En este caso, la disolución de sal auxiliar se introduce en la cámara intermedia preferentemente bajo una presión tal, que la velocidad de circulación a través de las membranas porosas es mayor que la velocidad de migración de los iones metálicos generados anódicamente y de los iones OH⁻ generados catódicamente en la disolución respectiva, de modo que los iones metálicos generados anódicamente y los iones OH⁻ generados catódicamente no pueden llegar a la cámara intermedia. Por otra parte, la separación de la disolución de sal auxiliar en fracción con exceso de aniones y cationes es tanto mejor, es decir, el transporte de sal auxiliar neutra a la cámara anódica y catódica es tanto más reducido, cuanto menor es la velocidad de circulación de la disolución de sal auxiliar a través de las membranas. Se pueden determinar condiciones óptimas en dependencia de las propiedades estructurales del medio de separación, o bien su permeabilidad o resistencia a la circulación, mediante ensayos previos sencillos. Respecto a acción de separación y energía eléctrica a aplicar se puede ajustar un óptimo, que se determina mediante el tipo y la concentración de electrólito. La tasa de flujo del electrólito se debe seleccionar de modo que los iones con la movilidad más elevada se obstaculicen en cualquier caso en el paso al espacio central. De modo preferente, la proporción de aniones respecto a cationes de la disolución de sal auxiliar, que pasa al lado anódico a través de la membrana, asciende aproximadamente a 1,5 hasta 3 y, a la inversa, la proporción de cationes respecto a aniones de la disolución de sal auxiliar, que pasa a la cámara catódica a través de la membrana, asciende aproximadamente a 1,2 hasta 3.

30 La disolución de sal auxiliar total, introducida en la cámara intermedia, pasa preferentemente a través de las membranas porosas.

Como membranas son apropiadas telas porosas, preferentemente tejidas, o redes, que están constituidas por materiales que son resistentes frente a disoluciones de sal auxiliar, los anolitos y los catolitos. A modo de ejemplo se pueden emplear telas de polipropileno, como se ofrecen por la SCAPA FILTRATION GmbH bajo la denominación Propex. Las telas preferentes presentan un radio de poro de 10 a 30 µm. La porosidad puede ascender a un 20 hasta un 50 %.

40 La disolución de sal auxiliar con exceso de aniones que pasa al espacio anódico a través del espacio central se neutraliza sensiblemente a través de la disolución anódica del ánodo metálico, y se descarga continuamente como anolito. Para evitar la producción de productos de precipitación en la disolución de la cámara anódica (anolito) se puede alimentar una cantidad de ácido reducida a la cámara anódica, preferentemente mediante alimentación de un ácido que contiene el anion de la disolución de sal auxiliar. El anolito que se descarga de la cámara anódica presenta preferentemente un contenido en sal metálica de 0,5 a 2 mol/l. En el cátodo se producen hidrógeno e iones OH⁻ correspondientemente al exceso de cationes de la sal auxiliar que pasan al espacio catódico a través de la membrana. Por lo tanto, de la cámara catódica rebosa una disolución de sal auxiliar alcalina (catolito).

45 A continuación se llevan anolito y catolito a un reactor de precipitación para la reacción de precipitación. Para el ajuste del valor de pH de precipitación se puede efectuar, en caso dado, la adición de una disolución de hidróxido, y en caso dado se pueden añadir agentes complejantes, como amoniaco, para obtener una forma esférica de los productos de precipitación. Para la obtención de carbonatos básicos se conduce dióxido de carbono al catolito, o directamente al reactor de precipitación. Tras separación del producto de precipitación queda una disolución de sal auxiliar, en caso dado alcalina, que se devuelve preferentemente a la cámara intermedia de electrólisis tras neutralización. También es posible almacenar anolito y catolito en depósitos intermedios, y llevar a cabo la precipitación discontinuamente.

55 Para la obtención de hidróxidos metálicos dopados se pueden introducir correspondientes disoluciones salinas metálicas de sales de metales de dopaje en el reactor de precipitación, aumentando molarmente de modo correspondiente a la cantidad de sales de dopaje la demanda de hidróxido alcalino alimentado al reactor de precipitación para el ajuste del valor de pH de precipitación. Por lo tanto se da una correspondiente producción de

sales neutras excedente, que no se puede devolver a la cámara intermedia de la pila electrolítica.

5 Por lo tanto, para la obtención de hidróxidos metálicos mixtos es conveniente emplear ánodos de aleación correspondiente a la composición de hidróxido metálico mixto, o prever en la cámara anódica varios ánodos de los metales de aleación, alimentándose éstos con intensidades de corriente de electrólisis cuya proporción corresponde a la proporción (equivalente) de metales de la composición de hidróxido metálico mixto, o bien obteniéndose los respectivos componentes de sal metálica en pilas electrolíticas de tres cámaras separadas.

La reacción de precipitación se puede controlar además mediante la presencia de complejantes, a modo de ejemplo amoniaco, en el reactor de precipitación. De este modo, en la obtención de hidróxido de níquel mediante introducción de amoniaco en el reactor de precipitación se obtienen hidróxidos de níquel esféricos.

10 Los metales de dopaje anfóteros, como por ejemplo aluminio, se pueden introducir en los catolitos como sal de aluminio o aluminatos.

15 A continuación de la precipitación se separa el producto de precipitación de la disolución de sal auxiliar reunida (aguas madre). Esto se puede efectuar mediante sedimentación, por medio de ciclones, mediante centrifugado o filtración. La separación se puede efectuar por etapas, obteniéndose el producto de precipitación fraccionado según tamaño de partícula. Además puede ser conveniente devolver al reactor de precipitación una parte de las aguas madre, tras separación de las partículas de hidróxido metálico grandes con las partículas de hidróxido metálico reducidas, como gérmenes de cristalización.

20 Las aguas madre liberadas del producto de precipitación, en caso dado tras una elaboración, se devuelven a la cámara intermedia de la pila electrolítica de tres cámaras. La elaboración sirve para la eliminación de iones metálicos restantes, para el impedimento de la concentración de impurezas y para el reajuste de concentración y composición de la disolución de sal auxiliar, a modo de ejemplo la rectificación de agente complejante, en caso dado introducido para la precipitación. La elaboración de las aguas madre se puede efectuar en corriente parcial.

25 Por otra parte, es procedimiento es insensible frente a la elaboración de la disolución de sal auxiliar. De este modo, en general es inoventivo que el agente complejante se devuelva a la cámara intermedia junto con las aguas madre. Del mismo modo, apenas se influye negativamente sobre el procedimiento mediante la inclusión de cantidades reducidas de iones metálicos en la cámara intermedia. Los iones metálicos precipitan en la cámara intermedia o en el catolito como lodo de hidróxido, que sedimenta en caso dado, o se descargan en el reactor de precipitación con el catolito como hidróxido de división ultrafina.

30 Con el procedimiento según la invención se pone a disposición un procedimiento electrolítico extremadamente flexible para la obtención de hidróxidos metálicos, en el que esencialmente no son necesarias otras sustancias de empleo, además de las sustancias de empleo del metal anódico y agua, así como cantidades reducidas de ácidos y/o bases para la regulación del valor de pH, y además tampoco se forman productos secundarios. La flexibilidad es consecuencia de la separación electrolítica de una disolución de sal auxiliar recirculable, neutra, en una fracción ácida y alcalina, en el caso de acceso a través de membranas robustas porosas, inactivas electroquímicamente. De este modo se consigue excluir de la pila electrolítica los iones metálicos y los iones hidróxido en forma de disoluciones separadas, y reunir de nuevo los mismos solo para la precipitación. De este modo, la propia precipitación es controlable independientemente sin influencia o repercusión sobre el proceso de electrólisis.

40 Por consiguiente, con el procedimiento según la invención se pone a disposición un procedimiento extremadamente flexible para la obtención de hidróxidos metálicos o carbonatos básicos. El especialista está en disposición de efectuar sin mayor problema otras variaciones adaptadas respectivamente a los requisitos especiales de obtención de un producto especial. A modo de ejemplo, bajo aceptación de presiones insignificamente más elevadas en la cámara intermedia, es posible configurar más convenientemente la proporción de aniones/cationes de la sal conductora, que entra en el anolito, o bien catolito, mediante empleo de telas filtrantes de varias capas. El espacio central se puede separar del lado del cátodo y del ánodo también mediante diferentes medios de separación (telas filtrantes, diafragmas, etc.), para posibilitar diferentes condiciones (velocidades) de circulación en el espacio catódico y anódico. Además, bajo mantenimiento del principio de tres cámaras, es decir, de la separación del espacio anódico y catódico a través de un espacio central, son posibles disposiciones de electrodos y medios de separación completamente diferentes en su geometría. A modo de ejemplo, los electrodos pueden estar dispuestos concéntricamente como en un condensador tubular. En el centro de una pila cilíndrica se encuentra un electrodo cilíndrico, el contraelectrodo está configurado concéntricamente a este electrodo central como tubos. En el espacio intermedio tubular entre ambos electrodos se encuentra el espacio intermedio dispuesto igualmente de manera concéntrica, que está formado por dos telas filtrantes, diafragmas, o medios de separación similares que discurren paralelamente, tubulares.

55 Además es objeto de la invención un dispositivo para la obtención de hidróxidos metálicos, que contiene una pila electrolítica de tres cámaras, un reactor de precipitación y medios para la separación de productos sólidos de la

descarga del reactor de precipitación, estando dividida la pila electrolítica en una cámara anódica, una cámara intermedia y una cámara catódica a través de membranas porosas, presentando una alimentación a la cámara intermedia, una descarga de la cámara anódica y una descarga de la cámara catódica, una alimentación del reactor de precipitación con la descarga de la cámara anódica, estando conectada una alimentación del reactor de precipitación con la descarga de la cámara anódica, y estando conectada otra alimentación del reactor de precipitación con la descarga de la cámara catódica.

La cámara catódica presenta además una extracción para hidrógeno generado catódicamente. Además, pueden estar previstas posibilidades de alimentación para cantidades subordinadas de reactivos auxiliares, como ácido en la cámara anódica, base en el reactor de precipitación, ambos para el ajuste del valor de pH, así como agentes complejantes y de dopaje en el reactor de precipitación.

La invención se explica más detalladamente por medio de la figura 1 adjunta:

la figura 1 muestra esquemáticamente la pila electrolítica de tres cámaras 1, el reactor de precipitación 2 y el dispositivo de separación 3 para el producto de precipitación. La pila electrolítica 1 está dividida en la cámara anódica A, la cámara intermedia I y la cámara catódica K a través de las membranas porosas 13 y 14. En la cámara anódica se encuentra el ánodo 11, que está constituido por el metal a disolver anódicamente; en la cámara catódica se encuentra el cátodo K, resistente frente a la disolución de sal auxiliar alcalina. En la cámara intermedia I se introduce una disolución de sal auxiliar neutra a través del conducto 40 por medio de una bomba 46 de corriente cuantitativa regulada. Entre ánodo A y cátodo K fluye una corriente constante con densidades de corriente de 300 a 1200 A/m². De la cámara anódica A rebosa a través del conducto 41 una disolución sensiblemente neutra o ligeramente ácida, que contiene sal auxiliar y sal metálica anódica. De la cámara catódica rebosa una disolución de sal auxiliar alcalina a través del conducto 42. De la cabeza de la cámara catódica se esclusa hidrógeno a través del conducto 15.

Para el ajuste de un determinado valor de pH se puede alimentar ácido a la cámara anódica a través del conducto 16.

Además, a través del conducto 17 se puede introducir dióxido de carbono para la obtención de carbonatos metálicos básicos.

Las descargas 41 y 42 de la pila electrolítica 1 se introducen en el reactor de precipitación 2. El reactor de precipitación contiene, a modo de ejemplo, un agitador de marcha rápida 21. El reactor de precipitación se puede realizar también como columna con circulación en bucles o reactor de chorro propulsor, o en otro tipo de construcción. La suspensión de precipitación rebosa del reactor de precipitación en el conducto 43. Además pueden estar previstos dispositivos de introducción 22, 23 y 24, para agentes auxiliares y de modificación, como por ejemplo ajuste del valor de pH, dopaje y/o influencia de la precipitación mediante introducción de agentes complejantes o introducción de CO₂ para la obtención de carbonatos básicos. Según las condiciones de precipitación deseadas, el reactor de precipitación 2 puede estar configurado también como reactor en cascada, introduciéndose en los reactores aislados de la cascada corrientes parciales de las descargas de las pilas electrolíticas 41 o 42.

A través del conducto 43, la suspensión de precipitación llega al dispositivo 3 representado en este caso como hidrociclón, del que se extrae sensiblemente el producto sólido precipitado a través de la corriente de fondo 31, y a través del conducto 44 rebosan las aguas madre de precipitación, liberadas de producto sólido, para la elaboración 45. La flecha 48 indica esquemáticamente la introducción de reactivos de elaboración y la separación de componentes, en caso dado interferentes. Las aguas madre elaboradas se pueden devolver a la cámara intermedia I a través del conducto 47 y la bomba 46.

Ejemplo 1

Se empleó una pila electrolítica como se representa esquemáticamente en la figura 1. La superficie anódica y catódica ascendían respectivamente a 7,5 dm². La distancia de los electrodos ascendía a 4 cm. Como membranas porosas se emplearon telas de polipropileno con un diámetro medio de poro de 26 μm y una porosidad de un 28 %, calculada a partir de la determinación de densidad de la tela, como se encuentran disponibles por la firma SScapa Filtration GmbH (Propex E14K). El ánodo estaba constituido por níquel ultrapuro. Como cátodo se empleó igualmente un electrodo de níquel. A la cámara intermedia de la pila se alimentaron cada hora 8,18 l de disolución de cloruro sódico que contenía 80 g/l de cloruro sódico. Además se introdujeron cada hora 25 ml de una disolución de ácido clorhídrico 1 normal en el espacio anódico.

La intensidad de corriente anódica ascendía a 1000 A/m². Entre ánodo y cátodo se midió una tensión de 7,3 V. Una vez alcanzado el estado estacionario rebosaron 3,67 l de anólito de la cámara anódica y 4,53 l de católito de la cámara catódica.

Se introdujeron continuamente anolito y catolito en un reactor tubular de precipitación, en el que se introdujeron cada hora 184 ml de disolución de amoniaco con 220 g/l de NH₃ y 107 ml/h de hidróxido sódico, que contenía 200 g/l de NaOH, así como 71,4 ml de una disolución de dopaje, que contenía 20 g/l de cobalto y 100 g/l de cinc en forma de sus sales de cloruro.

- 5 Del rebose del depósito de precipitación se separaron cada hora 142,9 g de hidróxido de níquel, que estaba dopado con un 1 % de cobalto y un 5 % de cinc.

Las aguas madre alcalinas se introdujeron en una columna de rectificación para la eliminación de amoniaco, a continuación se neutralizaron y se devolvieron al depósito de reserva, del que se extrae la disolución de sal auxiliar.

- 10 Se obtuvo un hidróxido de níquel esférico, con un diámetro medio de partícula de 12 µm, extraordinariamente apropiado para el empleo como material de electrodo positivo para baterías recargables. La utilización de masa electroquímica dio por resultado al menos un 100 % en ensayos de semielemento de referencia.

Ejemplo 2

- 15 Se repitió el ejemplo 1 con la diferencia de que se empleó una disolución de sal auxiliar que contenía 4,5 g/l de NH₃ adicionalmente a 80 g/l de NaCl. Se prescindió de la introducción de disolución de amoniaco en el reactor de precipitación.

Ejemplo 3

- 20 Se repitió el ejemplo 2 con la diferencia de que se se introdujeron adicionalmente electrodos de cobalto y cinc en la cámara anódica, y éstos se alimentaron con intensidades de corriente que correspondían a la proporción molar deseada de Co y Zn en el hidróxido de níquel. La elaboración de las aguas madre a partir del reactor de precipitación consistía solo en una adición de agua consumida.

El producto dio por resultado los siguientes datos de análisis:

Ni	57,47	% en peso	
Zn	1	% en peso	
Co	5	% en peso	
H ₂ O	1,2	% en peso (pérdida de peso 2 h 150°C)	
Na	200 ppm		
Cl	400 ppm		
NH ₃	120 ppm		
Semianchura del reflejo de rayos X 101:			0,98° 2 Θ
Diámetro medio de partícula (D ₅₀ Mastersizer):			8,9 µm
Superficie específica (BET con Quantasorb):			10,8 m ² /g.

Ejemplo 4

- 25 En el espacio intermedio de la pila electrolítica según el ejemplo 1 se alimentan 5,66 l/h de una disolución de sal común al 8 %. Simultáneamente se introducen en el espacio catódico 119,5 g de CO₂/h en forma de gas a través de

una frita de vidrio. La intensidad de corriente anódica asciende a 72,8 A. Después de alcanzar el estado estacionario, del espacio anódico se descargan 2,66 l/h de anolito, con una concentración de cobalto de 30,1 g/l, y del espacio catódico se descargan 3,03 l/h de catolito, con una concentración de hidrogenocarbonato sódico de 75,4 g/l. Ambas descargas se reúnen en el reactor de precipitación bajo agitación intensiva a una temperatura de 80°C. Del reactor se descargan continuamente 5,55 l/h de una suspensión con un contenido en producto sólido de 26,3 g/l. La suspensión se recoge durante 5 horas, y a continuación se filtra a través de un filtro de vacío. Tras el lavado con 2,2 l de agua y secado en estufa de secado a 80°C se obtiene un carbonato de cobalto básico con un contenido en cobalto de un 54,8 % en peso, y un contenido en CO₃ de un 23,5 % en peso. El producto posee morfología esférica y se puede transformar en polvo metálico de cobalto con excelente comportamiento de prensado en caliente bajo mantenimiento de la morfología.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de hidróxidos metálicos o carbonatos metálicos básicos mediante disolución anódica de metales correspondientes y precipitación de los hidróxidos, o bien carbonatos básicos, en medio acuoso, que está caracterizado por que la disolución anódica del componente metálico se efectúa en la cámara anódica de una pila electrolítica de tres cámaras, a la cámara intermedia dispuesta entre cámara anódica y cámara catódica, y separada de las mismas mediante membranas porosas, se alimenta continuamente una disolución acuosa de sal auxiliar, de la cámara anódica se extrae continuamente una disolución de sal metálica, al menos no alcalina, de la cámara catódica se extrae continuamente una disolución de sal auxiliar alcalina, y la disolución de sal metálica al menos no alcalina y la disolución de sal auxiliar alcalina se reúnen fuera de la pila electrolítica para la precipitación de hidróxidos metálicos, o bien carbonatos metálicos básicos.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que durante la reunión de la disolución de sal metálica al menos no alcalina y la disolución de sal auxiliar alcalina se alimenta adicionalmente una disolución de hidróxido alcalino para el ajuste del valor de pH de precipitación necesario.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la disolución de precipitación se devuelve a la cámara intermedia de la pila electrolítica tras separación de los hidróxidos metálicos precipitados, o bien carbonatos metálicos alcalinos.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la disolución de precipitación se elabora antes de la recirculación a la pila electrolítica.
- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la precipitación se efectúa en presencia de un agente complejante.
- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la precipitación se efectúa en presencia de amoníaco.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el amoníaco se rectifica de la disolución de precipitación tras separación de hidróxidos metálicos, o bien carbonatos metálicos alcalinos.
- 25 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que como membranas se emplean telas filtrantes porosas.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la disolución de sal auxiliar se alimenta a la cámara intermedia bajo una presión tal, que la velocidad de circulación a través de las telas porosas no es menor que la velocidad media de migración de los iones bajo acción del campo eléctrico en la disolución de sal auxiliar.
- 30 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que como metales se emplean Fe, Co, Ni, Cu, In, Mn, Sn, Cd y/o Al.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que como sal auxiliar se emplean cloruros, nitratos, sulfatos, acetatos y/o formiatos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos.
- 35 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que como metal se emplea níquel y/o cobalto, y como sal auxiliar se emplea cloruro sódico.
- 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la disolución de sal auxiliar se introduce en la cámara intermedia con una concentración de un 1,5 a un 5 % en moles.
- 40 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que la disolución de sal metálica extraída de la cámara anódica presenta una concentración de sal metálica de un 0,3 a un 2 % en moles.
- 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que en la disolución de precipitación se introducen sustancias de dopaje para el hidróxido metálico, o bien carbonato metálico básico, en forma de disoluciones salinas hidrosolubles.
- 45 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que para la obtención de carbonatos básicos se introduce dióxido de carbono en la disolución de catolito.
- 17.- Dispositivo para la obtención de hidróxidos metálicos que contiene una pila electrolítica de tres cámaras, que

5 está dividida en una cámara anódica, una cámara intermedia y una cámara catódica a través de membranas porosas, que presenta una alimentación a la cámara intermedia, una descarga de la cámara anódica y una descarga de la cámara catódica, un reactor de precipitación, estando conectada una de sus alimentaciones con la descarga de la cámara anódica, y la otra alimentación con la descarga de la cámara catódica, y que presenta una descarga, así como medios para la separación de productos sólidos de la descarga del reactor de precipitación.

Fig. 1

